

10 / 507364

20 SEP 2005

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 13 013.2

Anmeldetag: 22. März 2002

Anmelder/Inhaber: Schunck Kohlenstofftechnik GmbH, Heuchelheim,
Kr Gießen/DE

Bezeichnung: Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zur Herstel-
lung eines solchen

IPC: C 04 B 35/577

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

A 9161
03/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

1
Schunk Kohlenstofftechnik GmbH
Rodheimer Straße 59

35452 Heuchelheim

5 **Beschreibung**

Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

- 10 Die Erfindung bezieht sich auf einen Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe umfassend einen aus keramisierten faserverstärkten Kohlenstoffmaterial bestehenden Körper mit Kernbereich sowie äußerem SiC enthaltenden Oberflächenbereich. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers, wobei ein Fasern
15 enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird.

- 20 Aus der DE 198 34 571 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus faserverstärkten C/C-Vorkörpern mit einer porösen Kohlenstoff-Matrix bekannt, bei dem der durch Pyrolyse faserverstärkte Vorkörper mit schmelzflüssigem Silizium infiltriert wird. In den Poren kann sich dabei das flüssige Silizium einlagern, um die gewünschte Härte in der Oberflächenschicht des so hergestellten CMC (keramisches Matrix-Verbundmaterial)-Körpers herzustellen.

- 25 In der DE 44 38 455 C1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Reibeinheit mittels Infiltration eines porösen Kohlenstoffkörpers mit flüssigem Silizium beschrieben, wobei

der poröse Kohlenstoffkörper derart strukturiert ist, dass in definierten Innen- und/oder Außenbereichen Hohlräume und/oder Ausnehmungen zur Kühlung und/oder Versteifung gebildet werden, die nach der Keramisierung in ihrer Form und Größe beibehalten werden.

- 5 Entsprechende aus CMC-Werkstoffen bestehende Körper können für Bremscheiben benutzt werden, wie diese in der DE 42 37 655 A1 oder EP 071 214 B1 beschrieben sind.

- Die heutzutage zum Einsatz gelangenden CMC-Bremscheiben weisen neben einem Kernbereich (Kermlaminat) eine äußere, fast monolithische SiC-Schicht
10 (Oberflächenbereich) auf. Diese Oberflächenschicht wird aus tribologischen Gründen benötigt. Der Kernbereich sollte dagegen CFC-Eigenschaften aufweisen, um ein möglichst quasi duktilen Bruchversagen des Gesamtsystems zu erzielen. Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand ist der Schichtaufbau derart, dass ein ausgeprägter Schichtübergang von der monolithischen Oberflächenbereichsstruktur zum CFC-Kernbereich gegeben ist.
15 Hierdurch bedingt ergeben sich starke Unterschiede in den mechanischen und in den thermophysikalischen Eigenschaften. Optisch ist das entsprechende Schichtsystem dadurch erfassbar, dass die monolithische Schicht nicht nur stark rissbehaftet ist, sondern auch im Einsatz zu weiterer Rissbildung neigt.

- 20 Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, einen Verbundkeramikkörper sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen der eingangs genannten Art so weiterzubilden, dass der Verbundkeramikkörper ein gutes Langzeitverhalten zeigt und insbesondere eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche aufweist. Gleichzeitig sollen jedoch weitgehend die Vorteile des bekannten getrennten
25 Schichtaufbaus in Bezug auf die reibfeste äußere monolithische SiC-Schicht und die Duktilität beibehalten werden.

- Erfindungsgemäß wird das Problem durch einen Verbundkeramikkörper der zuvor beschriebenen Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass Verbundkeramikkörper SiC derart
30 enthält, dass von innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis hin in den Oberflächenbereich der Anteil des SiC sich stetig oder im Wesentlichen stetig ändert. Insbesondere ist der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart stetig gradiert, dass der

Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.

Dabei sollte der Oberflächenbereich im Wesentlichen folgende Anteile aufweisen:

5

- SiC in etwa 20 Gew% bis in etwa 100 Gew%,
- freies Si in etwa 0 Gew% bis in etwa 30 Gew%,
- Kohlenstoff in etwa 0 Gew% bis in etwa 80 Gew%,
- Si_3N_4 in etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew%.

10

Demgegenüber sollte der Kernbereich Anteile aufweisen von:

15

- SiC in etwa 0 Gew% bis in etwa 70 Gew%,
- freies Silicium in etwa 0 Gew% bis in etwa 30 Gew%,
- Kohlenstoff in etwa 20 Gew% bis in etwa 100 Gew% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew%.

20

Insbesondere sollte der Verbundkeramikkörper als Verstärkungsfasern enthalten Kohlenstofffasern und/oder Graphitfasern und/oder SiC-Fasern bei Verwendung eines Gewebes, eines Geleges, eines Filzes, eines Flieses oder eines Papiers als kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial, Kurzfasern im Längenbereich von in etwa 1 mm bis in etwa 60 mm.

25

Auch können Preformen zur Herstellung der Verbundkeramik benutzt werden, die Kohlenstoff enthalten oder denen ein Kohlenstoffspender zugegeben ist, wobei die Preform mit einem pyrolysierbaren Bindemittel imprägniert ist, wobei als dreidimensionale Preforms, Preforms in TFP-Technik (Tailored-Fibre-Placement) oder RTM-Technik (Resin-Transfer- Molding) benutzt werden können.

30

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Verbundkeramikkörper durch Pyrolysieren und Keramisieren eines faserhaltigen Kohlenstoffkörpers hergestellt ist, wobei die Fasern im Kernbereich kürzer als im Oberflächenbereich sind. Ferner können die Fasern mit geringerer Filamentanzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich sein.

Nach einem weiteren Vorschlag ist vorgesehen, dass der Kohlenstoffkörper eine offene Porosität derart aufweist, dass das Porenvolumen im Oberflächenbereich größer als im Kernbereich ist. Insbesondere weist der Kohlenstoffkörper Additive derart auf, die unterschiedliche Kohlenstoffausbeute zeigen, wobei die Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Als Additive kommen Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen oder Elastomere wie Silikonkautschuk oder Duomere wie niedrigvernetzte Epoxid-Harze oder Naturstoffe wie Sägemehle in Frage. Eine Einstellung der Porosität kann auch durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe, Graphite, SiC-Pulver, Si-Pulver, B₄C-Pulver erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, deren SiC-Gehalt vom Kernbereich zum Oberflächenbereich hin fließend zunimmt. Es erfolgt eine Gradierung des SiC-Gehaltes bzw. Si/SiC-Gehalts mit der Folge, dass der nach dem Stand der Technik unstetige Übergang zwischen Kernbereich, der duktile Eigenschaften aufweist und Oberflächenbereich, der bevorzugterweise monolithische SiC-Schicht-Eigenschaften besitzt, unterbunden wird. Hierdurch bedingt ist eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche, ein besseres Langzeitverhalten und somit auch ein besseres Lebensdauerverhalten erzielbar. Dabei erfolgt der Aufbau der Verbundkeramik derart, dass der Übergang von der monolithischen SiC-Oberflächenstruktur über mehrere Stufen in eine CFC-dominierte CMC-Kernstruktur realisiert ist. Man verändert folglich die Werkstoffzusammensetzung von einer monolithischen Zusammensetzung zu einem faserverstärkten Verbundwerkstoff.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird, zeichnet sich dadurch aus, dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit SiC dieser derart strukturiert wird, dass der SiC-Gehalt des fertigen Keramikkörpers vom Innenbereich seines Kernbereichs ausgehend bis in seinen Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen stetig zunimmt.

Insbesondere erfolgt eine Strukturierung des Kohlenstoffkörpers durch Auswahl von verschiedenen Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentanzahl und/oder gezielte Einstellung der Porosität.

- 5 Vorzugsweise werden kürzere Fasern im Kernbereich als im Oberflächenbereich verwendet. Auch sollten Fasern mit geringerer Filamentanzahl im Oberflächen- als im Kernbereich zum Einsatz gelangen.

- 10 Die Porosität kann durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt werden. Auch können Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Durch Korngrößenverteilung der Additive kann gleichfalls die Porosität im gewünschten Umfang derart eingestellt werden, dass sich im Oberflächenbereich eine quasi monolithische SiC-Struktur und im Kernbereich ein CFC-dominanter Werkstoff ergibt.

15

Gleiche Möglichkeiten bieten gezielt einstellbare Verfahrensparameter bei der Pyrolyse.

- 20 Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, die insbesondere für Bremsscheiben, Bremsbeläge für Kupplungen, Kupplungsscheiben, Lagerwerkstoffe, Dicht- und Gleitringe, Chargierhilfsmittel für Ofen- und Anlagenbau zum Einsatz gelangen kann. Dabei weist die Verbundkeramik einen Schichtaufbau derart auf, dass der SiC-Gehalt vom innen nach außen quasi fließend zunimmt. Eine entsprechende Gradierung kann auch in Bezug auf B_4C oder Si_3N_4 eingestellt werden.

- 25 Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung eines der Zeichnung zu entnehmenden bevorzugten Ausführungsbeispiels.

- 30 In der einzigen Figur ist rein schematisch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil dargestellt. In einem ersten Verfahrensschritt 10 werden pyrolysierbare Fasern oder Preformen in eine Form eines Presswerkzeuges gegeben. Dabei können Ausgangsprodukte

vor oder nach dem Einbringen in die Form mit einem Bindemittel imprägniert werden. Außerdem werden die Ausgangsstoffe derart angeordnet bzw. mit Additiven versetzt, dass sich im herzustellenden Keramikkörper eine quasi fließende bzw. vielstufige Änderung des SiC-Gehalts derart ergibt, dass der Außenbereich Eigenschaften einer monolithischen SiC-Schicht aufweist, der Kern jedoch eine CFC-dominierte CMC-Struktur.

In einem folgenden Verfahrensschritt 12 erfolgt das Pressen zu einer gewünschten Geometrie, um sodann in einem Verfahrensschritt 14 den aus der Form genommenen Körper zu pyrolysieren, d. h. zu karbonisieren bzw. graphitieren.

10

Das Karbonisieren kann in einem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1450 °C insbesondere zwischen 900 °C und 1200 °C und das Graphitieren in einem Temperaturbereich zwischen 1500 °C und 3000 °C, insbesondere zwischen 800 °C und 2500 °C erfolgen. Anschließend wird der Kohlenstoffkörper siliziert, wobei der Kohlenstoffkörper in ein mit Silizium gefülltes Behältnis eingebracht und über einen Zeitraum von z. B. 3 bis 7 Stunden einer Temperatur im Bereich von in etwa 1450 °C ausgesetzt wird (Verfahrensschritt 16). Der so hergestellte Verbundkeramikkörper kann sodann gegebenenfalls bearbeitet werden (Verfahrensschritt 18), um eine gewünschte Endgeometrie zu erzielen.

20

Entsprechend hergestellte Verbundkeramikkörper zeigen den Vorteil, dass vom Kernbereich in Richtung des Oberflächenbereichs ein quasi fließend sich ändernder SiC-Gehalt erreichbar ist, wobei der Kernbereich die Eigenschaften eines CFC-dominanten Werkstoffes aufweist und der Oberflächenbereich die einer monolithischen SiC-Struktur.

25

30

Patentansprüche

5

Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

10

1. Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, umfassend faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie SiC enthaltenden Oberflächenbereich,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC sich stetig oder im Wesentlichen stetig ändert.

15

2. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart fließend gradiert ist, dass der Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.

20

25

3. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkeramikkörper aus einem faserverstärkten Kohlenstoffkörper hergestellt ist, wobei die Fasern im Kernbereich kürzer als im Oberflächenbereich sind.

30

4. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fasern des Kohlenstoffkörpers im Oberflächenbereich eine geringere Filamentanzahl als im Kernbereich aufweisen.

5. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Kohlenstoffkörper im Oberflächenbereich eine größere Porosität als im Kernbereich aufweist.

- 5 6. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass zur Einstellung der Porosität der Kohlenstoffkörper Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute enthält.

- 10 7. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Additive Thermoplaste mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute sind.

- 15 8. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl sind.

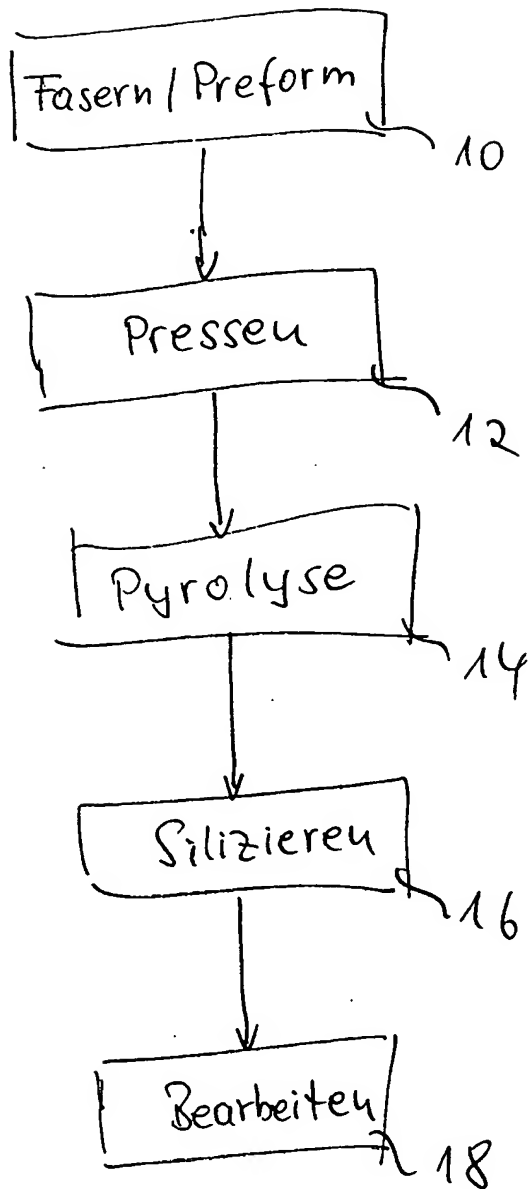
- 20 9. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver eingestellt ist.

- 25 10. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Oberflächenbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 20 Gew% bis in etwa 100 Gew%, freies Si zwischen in etwa 0 Gew% und in
30 etwa 30 Gew%, Kohlenstoff zwischen in etwa 0 Gew% und in etwa 80 Gew%,
Si₃N₄ zwischen in etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew% und/oder B₄C zwischen in etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew%.

11. Verbundkeramikkörper nach zumindest eine der vorhergehenden Ansprüchen,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kernbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 0
Gew% bis in etwa 70 Gew%, freies Si in etwa 0 Gew% bis in etwa 30 Gew%,
5 Kohlenstoff zwischen in etwa 20 Gew% bis in etwa 100 Gew% und/oder B₄C in
etwa 0 Gew% bis in etwa 20 Gew%.
12. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers,
insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil, wobei ein Fasern enthaltender
10 Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der
Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen
Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit Si dieser derart strukturiert
15 wird, dass der SiC-Gehalt des Verbundkeramikkörpers vom Innenbereich des
Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen
stetig zunimmt.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass der Kohlenstoffkörper durch verschiedene Faserlängen und/oder Fasern
unterschiedlicher Filamentanzahl und/oder gezielte Einstellung der Porosität
strukturiert wird.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass Fasern mit im Kernbereich kürzerer Länge als im Oberflächenbereich
verwendet werden.
- 30 15. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüchen,
dadurch gekennzeichnet,

dass Fasern mit geringerer Filamentanzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich verwendet werden.

16. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass die Porosität durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt wird.
17. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass im Oberflächenbereich Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute geringer als im Kernbereich ist.
18. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der Additive eingestellt wird.
19. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass als Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl verwendet werden.
20. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass als Additive solche mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver verwendet werden.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.